

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110982

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/18	N T P		C 0 8 G 73/18	N T P
B 0 1 D 71/62			B 0 1 D 71/62	
B 0 1 F 17/52			B 0 1 F 17/52	
G 0 1 N 27/406			H 0 1 M 6/18	E
H 0 1 M 6/18			8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-293800

(22) 出願日 平成7年(1995)10月18日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 寺本 俊夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 石川 克広

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 リン酸基含有重合体

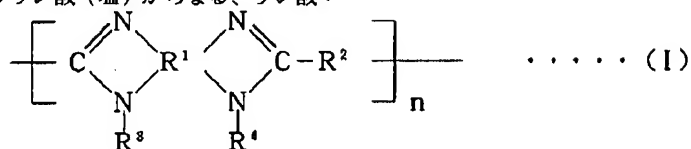
(57) 【要約】

【課題】 広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、高温下でもその性能が低下しないプロトン伝導性高分子固体電解質に有用なリン酸基含有重合体を提供すること。

【解決手段】 ポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸(塩)からなる、リン酸基含有重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸(塩)からなる、リン酸*



〔一般式(1)中、R¹は4価の芳香族基、R²は脂肪族基、脂環族基または芳香族基、R³～R⁴は同一または異なり、水素原子または炭素数2～5のアルキルリン酸(塩)であり、かつR³～R⁴中には繰返し構造単位1ユニット中、0.1～2個のアルキルリン酸(塩)を含み、nは10～10,000である。〕

【発明の詳細な説明】

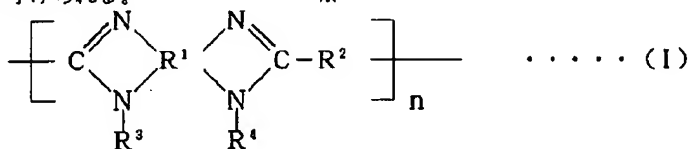
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキルリン酸基を含有する新規な重合体に関するものであり、特に高分子固体電解質として有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、電解質を水系に代わって、固体系で代用しようとする機運が高まってきている。その第1の理由としては、例えば上記電気・電子材料に応用する場合のプロセシングの容易さであり、第2の理由としては、超薄軽少・大電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、導電膜を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマー、耐熱性高分子にスルホン酸基を導入したポリマー〔Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 7, p2490～2492(1993)、Polymer preprints, Japan Vol. 43, No. 3, p735～p736(1994)、Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 3, p730(1993)〕などの有機系ポリマーが挙げられる。



【0008】〔一般式(1)中、R¹は4価の芳香族基、R²は脂肪族基、脂環族基または芳香族基、R³～

*基含有重合体。

【化1】

※【0004】これら有機系ポリマーは、溶媒に可溶であるため、これらポリマー溶液をキャストすることにより、基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できる。しかしながら、これら有機系ポリマーは、プロトン伝導性が未だ充分でないことに加え、高温(100℃付近)でプロトン伝導性が低下してしまうなど、充分満足のゆくものとはいえず、電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。一方、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、4級アミノ基などの極性基を含有した重合体が広く知られている。これら重合体は、無機物あるいは有機物の分散剤、乳化剤、水処理剤、帯電防止剤、保水剤、増粘剤、繊維処理剤、イオン交換樹脂(膜)など幅広い分野で使用されている。これらの用途においても、比較的高温で使用する場合があります。高温下での長期間信頼性が求められる。しかしながら、従来の重合体では、この要求を必ずしも満足できていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、エレクトロクロミック素子(窓)、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサーなどに利用可能な(プロトン伝導性)高分子固体電解質、あるいは分散剤、乳化剤、水処理剤、帯電防止剤、保水剤、増粘剤、繊維処理剤、イオン交換樹脂(膜)としても利用可能であって、特に高温での性能および信頼性が優れる特定のアルキルリン酸(塩)含有重合体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(1)で表されるポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸(塩)からなる、リン酸基含有重合体を提供するものである。

【0007】

【化2】

★R⁴は同一または異なり、水素原子または炭素数2～5のアルキルリン酸(塩)であり、かつR³～R⁴中には

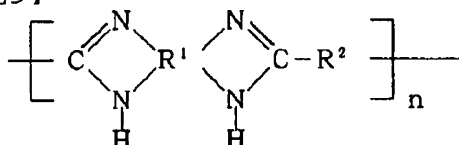
3
繰り返し構造単位1ユニット中、0.1～2個のアルキルリン酸(塩)を含み、nは10～10,000である。]

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のリン酸基含有重合体中使用されるポリベンズイミダゾールは、下記(化3)で表される。

【0010】

【化3】



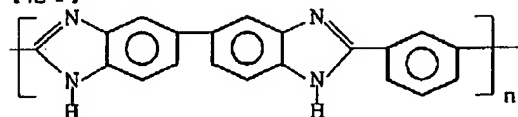
【0011】このポリベンズイミダゾールの具体例としては、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ピリジレン-3', 5')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(フリレン-2', 5')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ナフタレン-1', 6')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ビフェニレン-4', 4')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(アミレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(オクタメチレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジイミダゾベンゼン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)エーテル、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)スルフィド、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)スルホン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)メタン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)アロパン-2, 2、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)-エチレン-1, 2などが挙げられる。

【0012】好ましくは、下記(化4)で表される、ポ

4
リ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾールである。

【0013】

【化4】



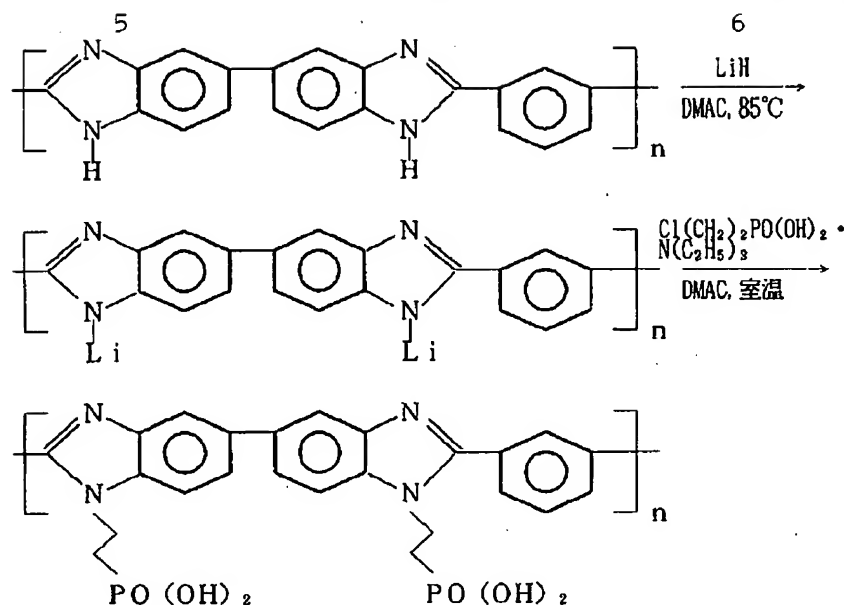
【0014】これらポリベンズイミダゾールの製造方法は、米国特許第3, 313, 783号明細書、同第3, 509, 108号明細書、同第3, 555, 389号明細書、同第3, 433, 772号明細書、同第3, 408, 336号明細書、同第3, 549, 603号明細書、同第3, 708, 439号明細書、同第4, 154, 919号明細書、および同第4, 312, 976号明細書などに記載されている。

【0015】ポリベンズイミダゾールの重合度(n)は、通常、10～10,000、好ましくは20～5,000であり、10未満では機械的強度が劣り問題となり、一方10,000を超えると溶剤への溶解性が悪くなるため、キャストリングなどの成形性に問題が生じる場合がある。

【0016】本発明のアルキルリン酸基含有重合体は、上記ポリベンズイミダゾールにアルキルリン酸基を導入することにより得ることができる。アルキルリン酸基を導入する方法としては、例えばポリベンズイミダゾールを、水素化リチウムなどを用いて脱水素化したのち、ハロゲンとリン酸基を有するアルキル化合物を用いて、この重合体中の2級アミンと反応させてアルキルリン酸化して得ることができる。ハロゲンとリン酸基を有するアルキル化合物としては、2-クロロエチルリン酸、2-ブロモエチルリン酸、2-クロロプロピルリン酸、2-クロロプロピルリン酸などが挙げられ、好ましくは2-クロロエチルリン酸である。この反応式は、上記(化4)のポリベンズイミダゾールと、2-クロロエチルリン酸を用いた場合には、次の(化5)のとおりである。

【0017】

【化5】



【0018】すなわち、このリン酸基導入の反応条件としては、例えば溶剤に溶解した水素化リチウムとの反応生成物と、2-クロロエチルリン酸のアルキルアミン塩とを、 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ で、数時間攪拌させることなどが挙げられる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミドのようなアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられ、好ましくはジメチルアセトアミドである。重合体中のリン酸基の対イオンとしては、プロトン、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、アンモニア、有機アミンなど特に制限はない。プロトン伝導性高分子固体電解質として使用する場合には、対イオンはプロトンが好ましい。

【0019】このようにして得られるアルキルリン酸基含有重合体中のリン酸基量は、重合体を構成する1ユニットに対して、通常、0.1~2個、好ましくは0.5個以上である。0.1個未満では、リン酸基の絶対数が少ないため、プロトン伝導性が上がらないなど十分な性能が得られず、2個を超えるものはポリベンズイミダゾールの構造上得難い。

【0020】このような本発明のリン酸基含有重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、リン酸基の吸収より確認でき、これらの組成比は、元素分析、電位差、電導度などの酸・アルカリ滴定により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、その構造を確認することができる。

【0021】本発明のリン酸基含有重合体の用途として、例えばプロトン伝導性高分子固体電解質が挙げられ、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、エレクトロクロミック素子(窓)、*50

*各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサーなどに利用可能である。プロトン伝導性高分子固体電解質を調製するには、例えば本発明の重合体を溶剤に溶解してブレンドしたのち、キャストリングによりフィルム状に成形する方法、圧力をかけて成形する方法などが挙げられる。ここで、溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。調製時に硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0022】また、例えばポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド/ブチレンオキシド共重合体、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(共)重合体などのポリエーテル系重合体、スチレンスルホン酸系(共)重合体、ビニルスルホン酸系(共)重合体などのスルホン酸含有ポリマー、アクリル酸系(共)重合体、メタクリル酸系(共)重合体などのカルボン酸含有ポリマー、(メタ)アクリルアミド(共)重合体、アルキル(メタ)アクリルアミド(共)重合体などのアミド系ポリマー、ポリアリルアミンなどのアミノ基含有ポリマー、脂肪族ポリアミドシリコンゴムなどのシロキサン結合を有する重合体、ブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアクリルモノマーを(共)重合したポリアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどを併用しても良い。

【0023】本発明のリン酸基含有重合体の別の用途としては、例えば塩化ナトリウムの電解膜、各種カチオンの交換樹脂(膜)、透析膜、ガス選択透過膜、水蒸気選択透過膜、抗血液凝固材料などの医療材料、電池用セパレーター、電極素子、電気化学センサー、帯電防止剤などが好適である。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0025】生成物の同定

十分に精製、乾燥した生成物をFT-IR（日本電子製JIR-RFX3001）により同定した。また、元素分析により、アルキルリン酸化率を算出した。この算出においては、合成した重合体はアルキルリン酸基が繰り返し構造単位1ユニット当たり2箇所に導入される可能性があるため、2箇所に完全に導入された場合のリン酸化率を100%とした。さらに、生成物の分子量は、溶離液にジメチルホルムアミドを使用して、GPC法により求めた。検量線は、ポリスチレン標準サンプルを用いて作製した。

【0026】プロトン伝導性の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、20周波数5~13MHz、印加電圧12mV、温度20

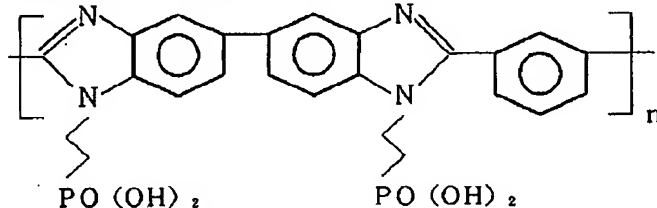
*℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0027】参考例1

2-クロルエチルリン酸10gを、室温でジメチルアセトアミド20ccに溶解したのち、トリエチルアミン7.7gを加え室温で2時間攪拌した（溶液Aと称する）。内容積300mlの3つ口フラスコに上記（化4）で示される重合体を4g入れ、ジメチルアセトアミド80ccを加え、85℃で攪拌溶解した。その後、水素化リチウムを0.8g加え、85℃で2時間攪拌した。これに、上記溶液Aを加え、室温で2時間攪拌した。ポリマー溶液をメタノールで沈澱精製し、溶媒、未反応低分子を除去した。構造解析の結果、生成物は（化6）に示される物質で、エチルリン酸基量は65%、分子量は50,000（重合度nは約35）であった。この生成物を、P-1と称する。この生成物のIRチャートを、図1に示す。

【0028】

【化6】



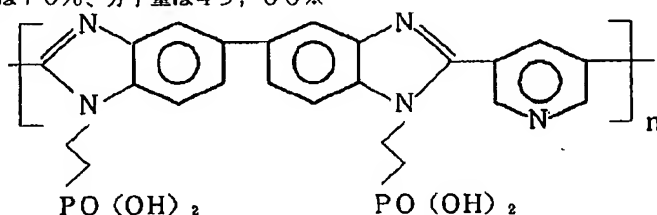
【0029】参考例2

参考例1において、ポリベンズイミダゾールをポリ-2,2'（ピリジレン-3',5'）-5,5'-ビベンズイミダゾールに変更した以外は、同様にして実施した。構造解析の結果、生成物は（化7）に示される物質で、エチルリン酸基量は70%、分子量は45,000※

※0（重合度nは約28）であった。この生成物を、P-2と称する。この生成物のIRチャートを、図2に示す。

【0030】

【化7】



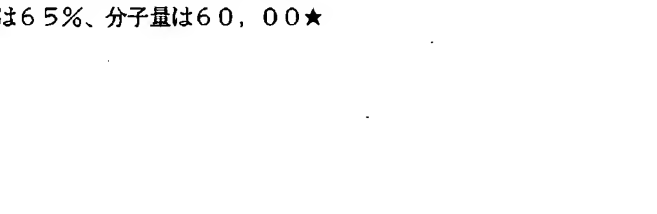
【0031】参考例3

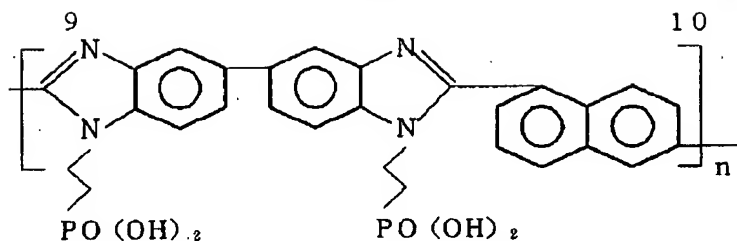
参考例1において、ポリベンズイミダゾールをポリ-2,2'（ナフタレン-1',6'）-5,5'-ビベンズイミダゾールに変更した以外は、同様にして実施した。構造解析の結果、生成物は（化8）に示される物質で、エチルリン酸基量は65%、分子量は60,000★

★0（重合度nは約38）であった。この生成物を、P-3と称する。この生成物のIRチャートを、図3に示す。

【0032】

【化8】





【0033】実施例1～3、比較例1～2

上記参考例で得られた生成物を溶媒に溶解したのち、キャストリングにより白金上にフィルムを作成した。各フ

ィルムの、各温度におけるプロトン伝導性の測定結果を表1に示す。本発明のアルキルリン酸基含有重合体は、*

* 広い温度範囲にわたって安定してプロトン伝導性を示す。特に高温でもプロトン伝導性が低下しないことが分かる。

【0034】

【表1】

	重合体	測定温度 (℃)	プロトン伝導率 (S/cm)
実施例1	P-1	20	9×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	9×10^{-4}
実施例2	P-2	20	8×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
実施例3	P-3	20	8×10^{-4}
		50	8×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
比較例1	パーフルオロ スルホン酸ポリ マー	20	5×10^{-3}
		50	5×10^{-3}
		80	2×10^{-3}
		100	5×10^{-4}
比較例2	ポリエチレンオ キサイド	20	9×10^{-5}
		50	9×10^{-5}
		80	8×10^{-5}
		100	8×10^{-5}

【0035】

【発明の効果】本発明のリン酸基含有重合体は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、高温下でもその性能が低下しないという点で優れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜、その他の用途に利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

※

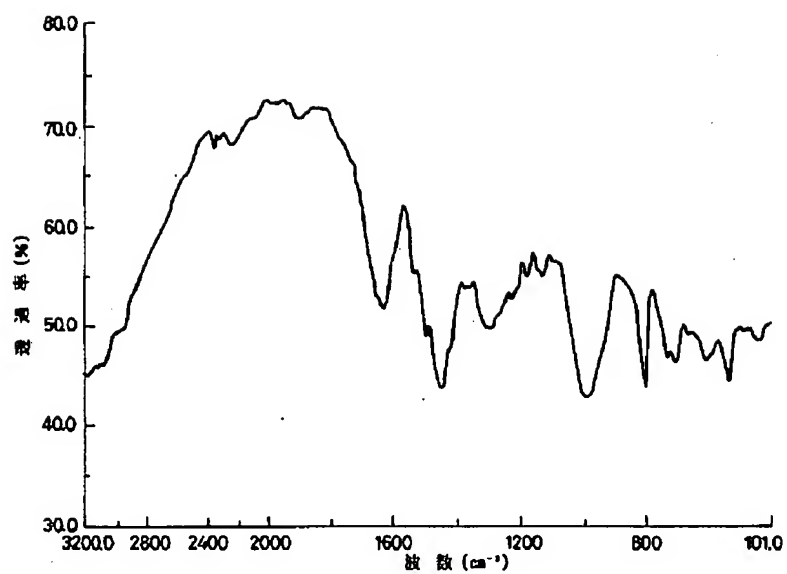
※【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で得られた生成物のIRチャートである。

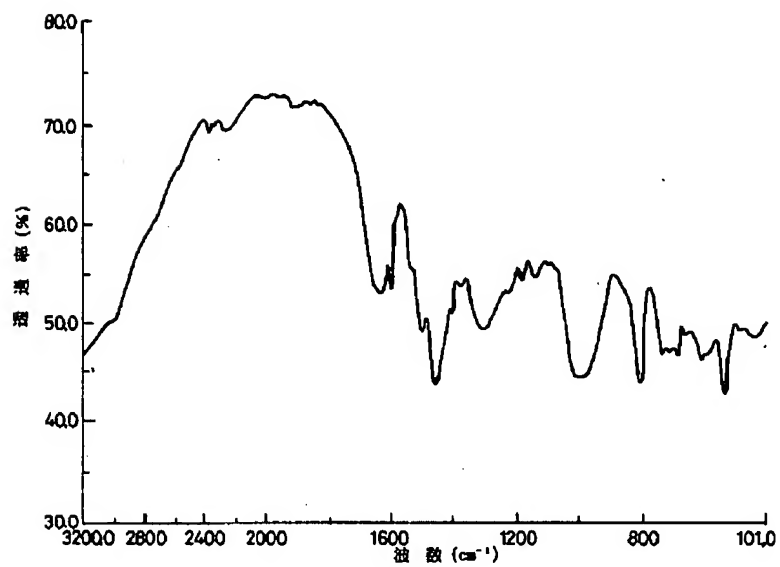
【図2】参考例2で得られた生成物のIRチャートである。

【図3】参考例3で得られた生成物のIRチャートである。

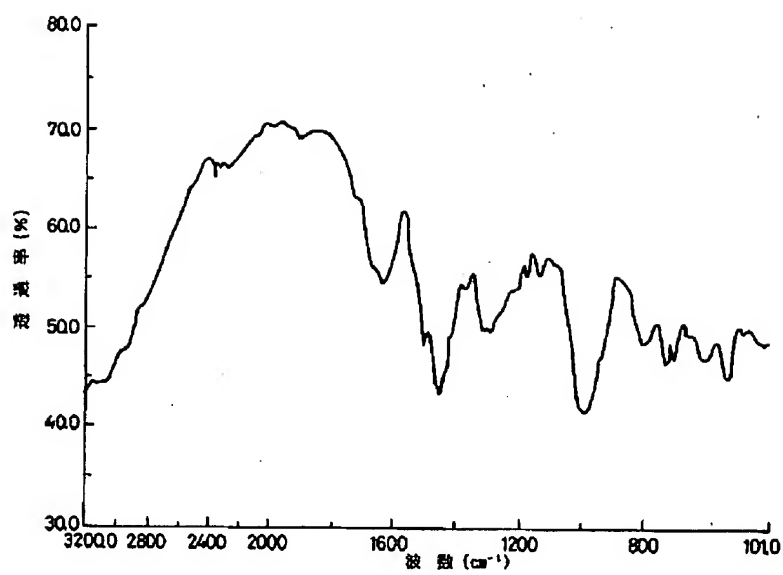
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き(51)Int.Cl.⁶H01M 8/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

FI

H01M 10/40
G01N 27/58

技術表示箇所

B
Z

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-110982

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C08G 73/18
B01D 71/62
B01F 17/52
G01N 27/406
H01M 6/18
H01M 8/02
H01M 10/40

(21)Application number : 07-293800

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1995

(72)Inventor : BESSHO KEIICHI

TERAMOTO TOSHIO

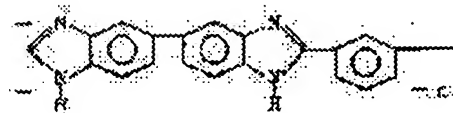
ISHIKAWA KATSUHIRO

(54) PHOSPHATE-GROUP-CONTAINING POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a phosphate-group-containing polymer useful as a protonically conductive solid polyelectrolyte having high protonic conductivity over a wide range of temperatures by using a specified alkyl phosphate (salt).

SOLUTION: This phosphate-group-containing polymer comprises an alkyl phosphate (salt) of polybenzimidazole, represented by formula I [wherein R¹ is a tetravalent aromatic group; R² is an aliphatic group; R³ and R⁴ are each H, a 2-5C alkyl phosphate (salt), provided that 0.1-2, on the average per structural unit, R³ and R⁴ groups are alkyl phosphate (salt) groups; and (n) is 10-10,000]. This polymer has high protonic conductivity over a wide range of temperatures and does not deteriorate in this performance even at high temperatures. Therefore, it can be utilized in uses such as an electrolyte for various batteries, a display sensor and an ion exchange membrane.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3521579

[Date of registration]

20.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

.....
DETAILED DESCRIPTION
.....

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is useful especially as a solid polymer electrolyte about the new polymer containing an alkyl phosphoric-acid radical.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the opportunity which is going to substitute a solid-state system for an electrolyte instead of a drainage system has been growing. As the 1st reason, it is the ease of processing in the case of applying, for example to the above-mentioned electrical and electric equipment and electronic ingredient, and is the shift to short ** slight and large electrification as the 2nd reason. Both are known although it consists of the thing and the organic substance which consist of an inorganic substance as a proton conductivity ingredient conventionally. Although the phosphoric-acid uranyl which is a hydration compound, for example is mentioned as an example of an inorganic substance, these inorganic compounds do not have the enough contact by the interface, and forming the electric conduction film on a substrate or an electrode has many problems.

[0003] The polymer which belongs to the so-called cation exchange resin as an example of the organic substance on the other hand, For example, polystyrene sulfonate, a polyvinyl sulfonic acid, a perfluoro sulfonic-acid polymer, Polymer [Polymer preprints which introduced the sulfonic group into the perfluoro carboxylic-acid polymer and the thermally stable polymer, Japan Vol.42, No.7, p2490-2492 (1993), Polymer preprints, Japan Vol.43, No.3, p735-p736 (1994), Polymer Organic system polymers, such as preprints, Japan Vol.42, No.3, and p730(1993)], are mentioned.

[0004] Since these organic system polymer is meltable to a solvent, it can form a film easily on a substrate or an electrode by casting these polymers solution. However, in addition to proton conductivity not being yet enough, these organic system polymer cannot say it as a sufficiently satisfying thing -- proton conductivity will fall at an elevated temperature (near 100 degree C) -- but there are various problems in applying to the electrical and electric equipment, an electronic ingredient, etc. On the other hand, the polymer containing polar groups, such as a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, a phosphoric-acid radical, and the 4th class amino group, is known widely. These polymers are used in broad fields, such as the dispersant of an inorganic substance or the organic substance, an emulsifier, chemical for water treatment, an antistatic agent, a water retention agent, a thickener, a fiber processing agent, and ion exchange resin (film). Also in these applications, it may be comparatively used at an elevated temperature and the prolonged dependability under an elevated temperature is searched for. However, it cannot necessarily be satisfied with the conventional polymer of this demand.

[0005]

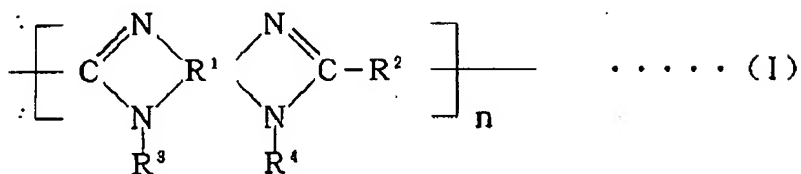
[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is what was made against the background of the Prior-art-technical problem. The electrolyte for primary cells, The electrolyte for rechargeable batteries, the electrolyte for fuel cells, a display device, an electrochromic element (aperture), A solid polymer electrolyte available (proton conductivity) to various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, etc., Or it is in offering the specific alkyl phosphoric-acid (salt) content polymer in which is available also as a dispersant, an emulsifier, chemical for water treatment, an antistatic agent, a water retention agent, a thickener, a fiber processing agent, and ion exchange resin (film), and the engine performance and dependability in an elevated temperature are especially excellent.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention offers the phosphoric-acid radical content polymer which consists of an alkyl phosphoric acid (salt) of the polybenzimidazole expressed with the following general formula (I).

[0007]

[Formula 2]



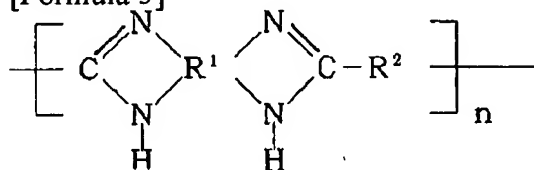
[0008] A tetravalent aromatic series radical and R₂ are the same, or a difference, a hydrogen atom or the alkyl phosphoric acid (salt) of carbon numbers 2-5, and the inside of [general formula (I) and R₁ are [an aliphatic series radical, an alicycle group machine or an aromatic series radical, and R₃ -R₄] R₃ -R₄. n is 10-10,000 [inside] among structural unit 1 unit including 0.1-2 alkyl phosphoric acids (salt).]

[0009]

[Embodiment of the Invention] The polybenzimidazole used for the phosphoric-acid radical content polymer of this invention is expressed below (** 3).

[0010]

[Formula 3]

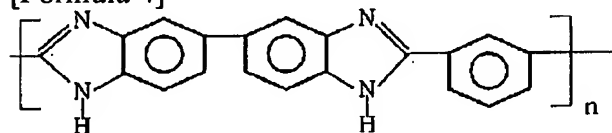


[0011] As an example of this polybenzimidazole A Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(pyridylene - 3', 5')-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(FURIEN - 2', 5')-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(naphthalene - 1', 6')-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(biphenylene - 4', 4')-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(amylene)-5, and 5'-BIBENZU imidazole, A Polly 2, 2'-(octamethylene)-5, and 5'-BIBENZU imidazole, Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-G MIDAZO benzene, The Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole) ether, A Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole) sulfide, A Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole) sulfone, Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole) methane, Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole) propane - 2, 2, Polly 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-JI (benzimidazole)-ethylene - 1, 2, etc. are mentioned.

[0012] Preferably, it is a Polly [to whom it is expressed below (** 4)] 2, 2'-(m-phenylene)-5, and 5'-BIBENZU imidazole.

[0013]

[Formula 4]



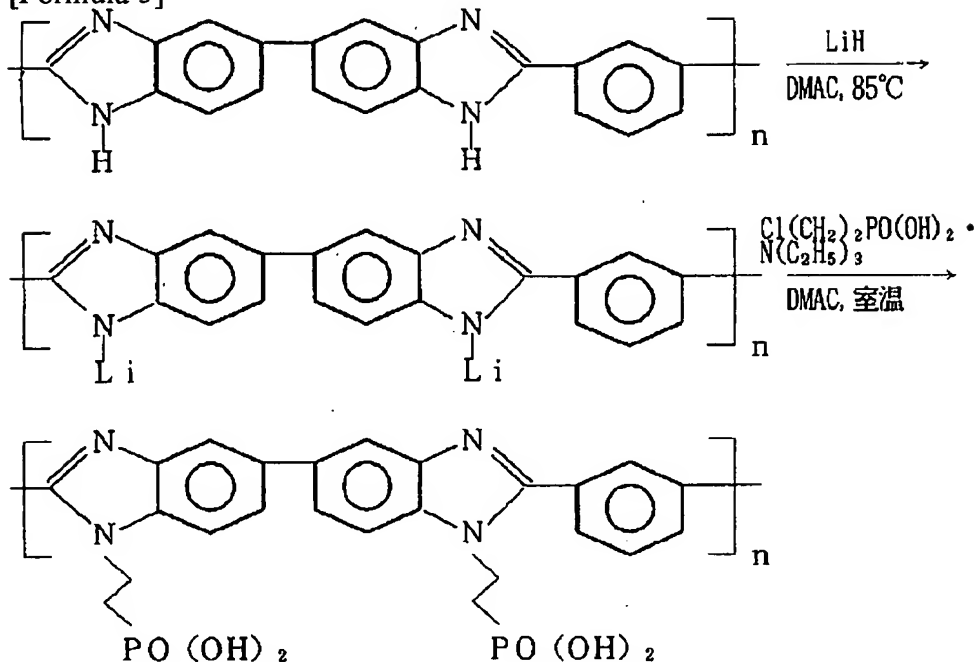
[0014] The manufacture approach of these polybenzimidazoles is indicated by a U.S. Pat. No. 3,313,783 specification, a 3,509,108 specification, a 3,555,389 specification, a 3,433,772 specification, a 3,408,336 specification, a 3,549,603 specification, a 3,708,439 specification, a 4,154,919 specification, this 4,312,976th specification, etc.

[0015] 10-10,000, and since it is 20-5,000 preferably, a mechanical strength is inferior by less than ten, and it becomes a problem, and the solubility to a solvent will worsen if 10,000 is exceeded on the other hand, a problem may usually produce the polymerization degree (n) of polybenzimidazole in moldabilities, such as casting.

[0016] The alkyl phosphoric-acid radical content polymer of this invention can be obtained by introducing an alkyl phosphoric-acid radical into the above-mentioned polybenzimidazole. For example, after carrying out dehydrogenation of the polybenzimidazole, using lithium hydride etc. as an approach of introducing an alkyl phosphoric-acid radical, using the alkyl compound which has a halogen and a phosphoric-acid radical, it is made to react with the secondary amine in this polymer, and alkyl phosphorization can be carried out and it can obtain. As an alkyl compound which has a halogen and a phosphoric-acid radical, 2-chloro ethyl phosphoric acid, 2-BUROMO ethyl phosphoric acid, 2-chloropropyl phosphoric acid, 2-chloropropyl phosphoric acid, etc. are mentioned, and it is 2-chloro ethyl phosphoric acid preferably. This reaction formula is as the next (** 5), when 2-chloro ethyl phosphoric acid is used with the polybenzimidazole of the above (** 4).

[0017]

[Formula 5]



[0018] That is, being -30-100 degrees C, and making a resultant with the lithium hydride which dissolved, for example in the solvent, and the alkylamine salt of 2-chloro ethyl phosphoric acid stir as a reaction condition of this phosphoric-acid radical installation for several hours etc. is mentioned. As a solvent, an amide series solvent like ethers solvents, such as hydrocarbon solvents, such as n-hexane, a tetrahydrofuran, and dioxane, dimethylacetamide (DMAC), and dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, a N-methyl-2-pyrrolidone, etc. are mentioned, for example, and it is dimethylacetamide preferably. As a counter ion of the phosphoric-acid radical in a polymer, especially a limit does not have alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a proton, a lithium, and sodium, calcium, and magnesium, ammonia, an organic amine, etc. When using it as a proton conductivity solid polymer electrolyte, the proton of a counter ion is desirable.

[0019] Thus, 0.1-2 phosphoric-acid radical weight in the alkyl phosphoric-acid radical content polymer obtained is usually 0.5 or more pieces preferably to one unit which constitutes a polymer. In less than 0.1 pieces, since there are few absolute numbers of a phosphoric-acid radical, what sufficient engine performance -- proton conductivity does not go up -- is not obtained, but exceeds two pieces is difficult to get on the structure of polybenzimidazole.

[0020] The structure of such a phosphoric-acid radical content polymer of this invention can be checked from absorption of a phosphoric-acid radical by the infrared absorption spectrum, and these presentation ratios can be known by acid base titration, such as elemental analysis, the potential difference, and electric conductivity. Moreover, the structure can be checked with a nuclear-magnetic-resonance spectrum.

[0021] As an application of the phosphoric-acid radical content polymer of this invention, for example, a proton conductivity solid polymer electrolyte is mentioned, and it is available to the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the electrolyte for fuel cells, a display device, an electrochromic element (aperture), various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, etc. After dissolving in a solvent and blending the polymer of this invention in order to prepare a proton conductivity giant-molecule solid electrolyte for example, the approach of fabricating putting the approach and pressure which are fabricated in the shape of a film by casting is mentioned. Here, as a solvent, amide series solvents, such as dimethylacetamide and dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned. The water of inorganic acids, such as a sulfuric acid and a phosphoric acid, the organic acid containing a carboxylic acid, and optimum dose etc. may be used together at the time of preparation.

[0022] Moreover, for example, polypropylene oxide, a polytetramethylene glycol, Polyether system polymers, such as propylene oxide / butylene oxide copolymer, and a polyoxyalkylene monochrome (meta) acrylate (**) polymer, Sulfonic-acid content polymers, such as a styrene sulfonic-acid system (**) polymer and a vinyl sulfonic-acid system (**) polymer, Carboxylic-acid content polymers, such as an acrylic-acid system (**) polymer and a methacrylic-acid system (**) polymer, Amide system polymers, such as an acrylamide (**) polymer and an alkyl (meta) acrylamide (**) polymer, (Meta) Amino-group content polymers, such as the poly allylamine, aliphatic series polyamide The polymer which has siloxane association of silicone rubber etc., The Pori acrylic resin which carried out the polymerization (**) of the acrylic monomers, such as butyl acrylate and ethoxyethyl acrylate, polybutadiene, polyisoprene, a

[0023] As another application of the phosphoric-acid radical content polymer of this invention, medical ingredients, such as the electrolysis film of a sodium chloride, exchange resin (film) of various cations, permeable membrane, gas permselective membrane, steam permselective membrane, and an anti-blood coagulation ingredient, the separator for cells, an electrode component, an electrochemistry sensor, an antistatic agent, etc. are suitable, for example.

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited to the following examples. In addition, among an example, % and especially the section are weight criteria, unless it refuses. Moreover, it asked for various kinds of parameters in an example as follows.

[0026] The film-like sample with a diameter of 13mm put on the bottom of 100% relative humidity of measurement of proton conductivity was inserted into the platinum electrode, and was enclosed with the sealing cel, and the absolute value and phase angle of an impedance of a cel were measured using the impedance analyzer (HYP4192A) at the frequency of 5-13MHz, the applied voltage of 12mV, the temperature of 20 degrees C, 50 degrees C, and 100 degrees C. The obtained data performed complex impedance measurement in oscillation level 12mV using the computer, and computed proton conductivity.

[0028]

*c1nc2cc(ccc2n1)-c3cc(ccc3)-c4nc5cc(ccc5n4)COP(=O)(O)O

[0030]

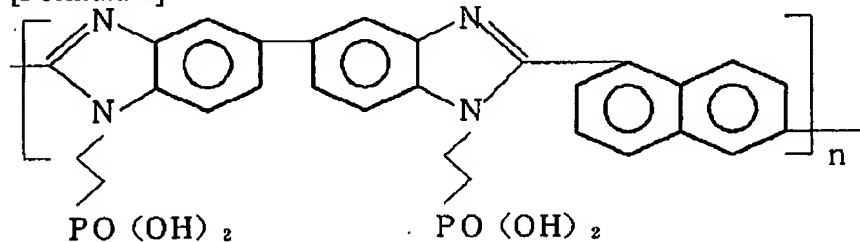
*c1nc2cc(ccc2n1)-c1ccc(cc1)-c1ccc2nc3cc(ccc3n2)-c1n

PO(OH)₂ PO(OH)₂

[0031] In the example 1 of example of reference 3 reference, it carried out similarly except having changed polybenzimidazole into the Polly 2, 2'(naphthalene - 1', 6')-5, and 5'-BIBENZU imidazole. As a result of structural analysis, the product was the matter shown in (** 8), the amount radical weight of ethyl phosphoric acids was 65%, and molecular weight was 60,000 (polymerization degree n is about 38). This product is called P-3. IR chart of this product is shown in drawing 3.

[0032]

[Formula 8]



[0033] After dissolving in a solvent the product obtained in examples 1-3, the example 1 of a comparison - the example of the 2 above-mentioned reference, the film was created on platinum by casting. The measurement result of proton conductivity in each temperature of each film is shown in Table 1. The alkyl phosphoric-acid radical content polymer of this invention is stabilized over a large temperature requirement, and shows proton conductivity. It turns out that proton conductivity does not especially fall at an elevated temperature, either.

[0034]

[Table 1]

	重合体	測定温度 (℃)	プロトン伝導率 (S/cm)
実施例 1	P-1	20	9×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	9×10^{-4}
実施例 2	P-2	20	8×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
実施例 3	P-3	20	8×10^{-4}
		50	8×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
比較例 1	パーフルオロ スルホン酸ポリ マー	20	5×10^{-3}
		50	5×10^{-3}
		80	2×10^{-3}
		100	5×10^{-4}
比較例 2	ポリエチレンオ キシド	20	9×10^{-5}
		50	9×10^{-5}
		80	8×10^{-5}
		100	8×10^{-5}

[0035]

[Effect of the Invention] The phosphoric-acid radical content polymer of this invention has high prong ton conductivity over a large temperature requirement, and is excellent in the point that the engine performance does not fall under an elevated temperature. Therefore, it is available for the application of the electrolyte for primary cells, the electrolyte for rechargeable batteries, the electrolyte for fuel cells, a display device, various sensors, a signal transduction medium, a solid-state capacitor, ion exchange membrane, and others, and this industrial meaning is size very much.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

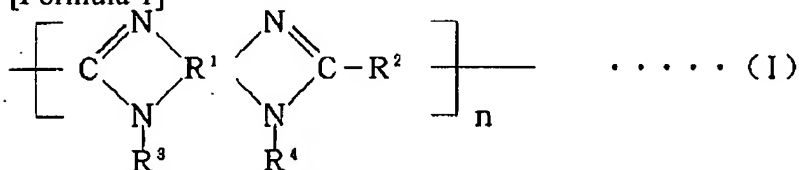
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The phosphoric-acid radical content polymer which consists of an alkyl phosphoric acid (salt) of the polybenzimidazole expressed with the following general formula (I).

[Formula 1]



A tetravalent aromatic series radical and R² are the same, or a difference, a hydrogen atom or the alkyl phosphoric acid (salt) of carbon numbers 2-5, and the inside of [general formula (I) and R¹ are [an aliphatic series radical, an alicycle group machine or an aromatic series radical, and R³ -R⁴] R³ -R⁴. n is 10-10,000 [inside] among structural unit 1 unit including 0.1-2 alkyl phosphoric acids (salt).]

[Translation done.]

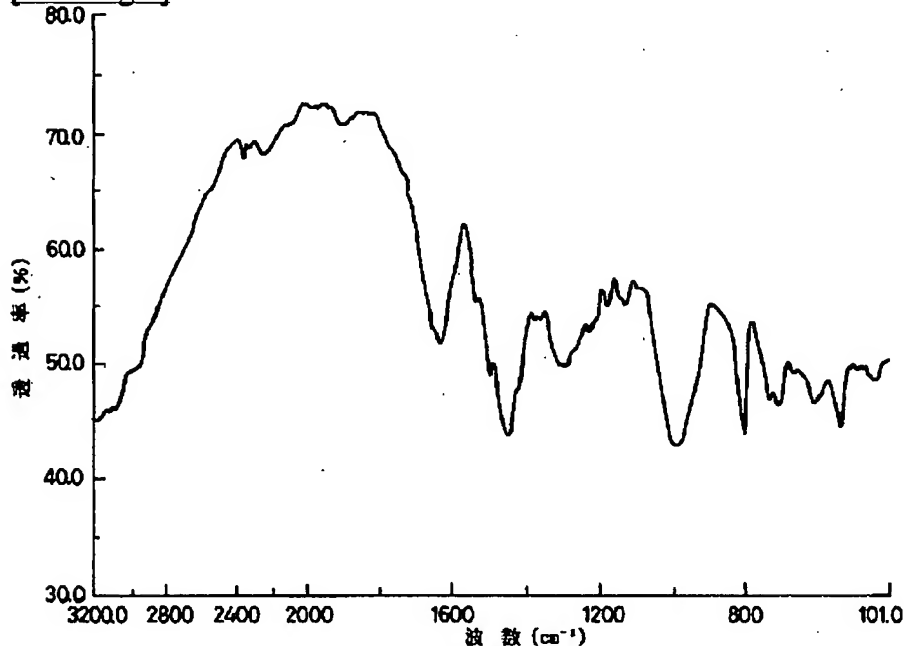
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

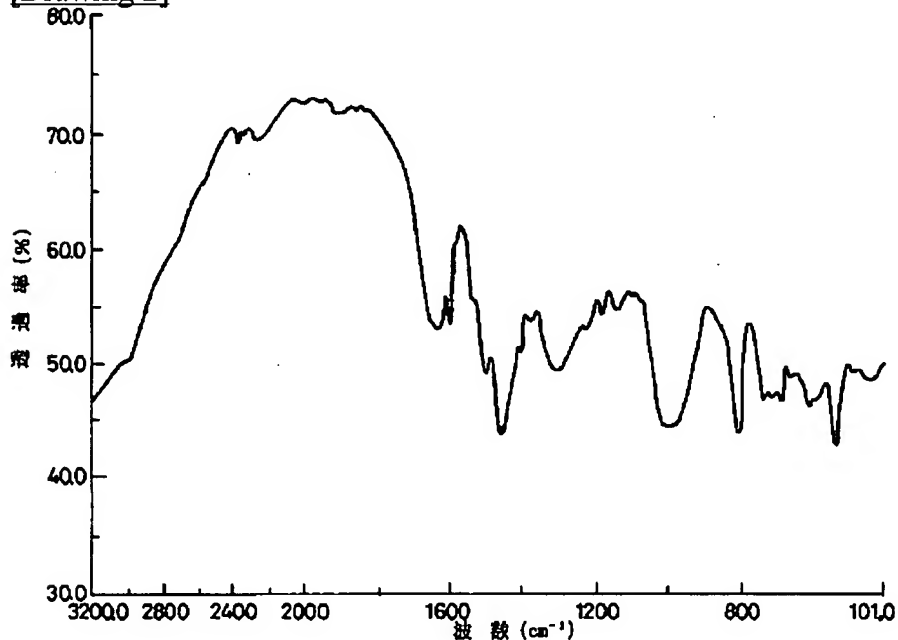
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

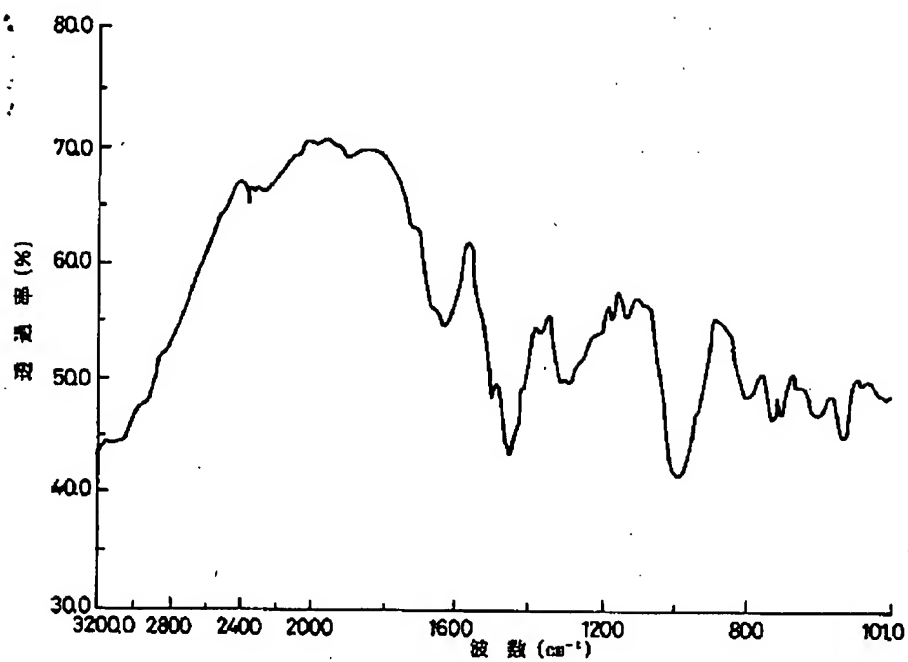
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]